

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NEGATIVE ELECTRODE USING THE SAME, NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION POLYMER SECONDARY BATTERY USING THE NEGATIVE ELECTRODE

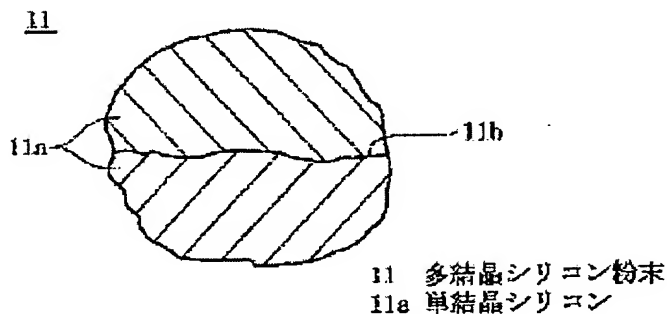
BEST AVAILABLE COPY

Publication number: JP2003109590
 Publication date: 2003-04-11
 Inventor: WATARAI YUSUKE; RI NARIYOSHI; SUGIHARA TADASHI
 Applicant: MITSUBISHI MATERIALS CORP
 Classification:
 - international: H01M10/40; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/62; H01M10/36; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/62; (IPC1-7): H01M4/38; H01M4/02; H01M4/62; H01M10/40
 - european:
 Application number: JP20010303060 20010928
 Priority number(s): JP20010303060 20010928

Report a data error here

Abstract of JP2003109590

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide negative electrode activating material for a battery enabled to reduce volume change of a negative electrode when storing/releasing lithium ion, enabled to heighten the charging/discharging efficiency of a secondary battery without lowering cycle life and energy density, and without increasing internal resistance. **SOLUTION:** A negative electrode material contains polycrystalline silicon powder 11 with average grain diameter of 1-10 μm as a main component, and the polycrystalline silicon powder 11 is an aggregate of 2-4 pieces of silicon single crystals 11a. The negative electrode material contains the polycrystalline silicon powder 11 by 20-98 wt.%. Further, one kind or more than two kinds of element chosen from the group of phosphorus, boron, and aluminum are doped in the polycrystalline silicon powder 11 is impurities.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE LEFT BLANK

Family list

1 family member for:

JP2003109590

Derived from 1 application.

[Back to JP2003109590](#)

- 1** **NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NEGATIVE ELECTRODE
USING THE SAME, NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM
SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION POLYMER SECONDARY
BATTERY USING THE NEGATIVE ELECTRODE**

Publication info: **JP2003109590 A** - 2003-04-11

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109590

(P2003-109590A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
	4/02	4/02	D 5 H 0 5 0
	4/62	4/62	Z
	10/40	10/40	B
			Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-303060 (P2001-303060)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 渡會 祐介

茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マ

テリアル株式会社総合研究所那珂研究セン

ター内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

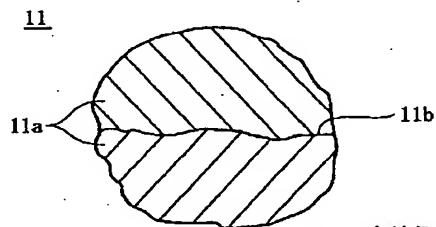
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料及びこれを用いた負極、並びにこの負極を用いた非水電解液リチウム二次電池及びリチウムイオンポリマー二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオンの吸蔵及び放出時における負極の体積変化を低減する。また二次電池の充放電効率が高く、サイクル寿命及びエネルギー密度が低下せず、内部抵抗が増大しない。

【解決手段】 負極材料は平均粒径が1～10 μ mである多結晶シリコン粉末11を主成分とし、この多結晶シリコン粉末11は2～4個の単結晶シリコン11aの集合体により構成される。また負極材料は上記多結晶シリコン粉末11を20～98重量%含む。更にこの多結晶シリコン粉末11には、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素が不純物としてドーブされる。



11 多結晶シリコン粉末
11a 単結晶シリコン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が1～10 μ mである多結晶シリコン粉末(11～13)を主成分とする負極材料。

【請求項2】 多結晶シリコン粉末(11～13)が2～10個の単結晶シリコン(11a～13a)の集合体により構成された請求項1記載の負極材料。

【請求項3】 多結晶シリコン粉末(11～13)を20～98重量%含む請求項1又は2記載の負極材料。

【請求項4】 多結晶シリコン粉末(11～13)に、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素が不純物としてドーブされた請求項1

ないし3いずれか記載の負極材料。

【請求項5】 酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末を0.05～30重量%更に含む請求項1ないし4いずれか記載の負極材料。

【請求項6】 酸化物粉末が酸化アルミニウム、酸化ケイ素又は酸化チタンのいずれかを主成分とする粉末である請求項5記載の負極材料。

【請求項7】 窒化物粉末が窒化ケイ素又は窒化ホウ素を主成分とする粉末である請求項5記載の負極材料。

【請求項8】 炭化物粉末が炭化ケイ素又は炭化ホウ素を主成分とする粉末である請求項5記載の負極材料。

【請求項9】 請求項1ないし8いずれかに記載の負極材料と、導電助剤とを用いて形成された負極。

【請求項10】 請求項9に記載の負極を用いた非水電解液リチウム二次電池。

【請求項11】 請求項9に記載の負極を用いたリチウムイオンポリマー二次電池。

【請求項12】 多結晶シリコン粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方とシリコンの熔点より高い熔点を有する酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混合する工程と、

前記混合粉末を不活性ガス雰囲気下1410～1550℃で加熱することにより前記シリコン粉末を融解してシリコン融液を作製するとともに前記酸化物粉末、前記窒化物粉末及び前記炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末を前記シリコン融液中に分散させる工程と、

前記酸化物粉末、前記窒化物粉末及び前記炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末が分散したシリコン融液を1～30℃/分の冷却速度で冷却して多結晶シリコンの塊を作製する工程と、

前記多結晶シリコンの塊を粉砕して多結晶シリコン粉末(11～13)を得る工程とを含む負極材料の製造方法。

【請求項13】 多結晶シリコン粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方とシリコンの熔点より高い熔点を有する酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混

合するときに、更にリン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を混合する請求項12記載の負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極材料と、この負極材料を用いた負極と、この負極を用いた非水電解液リチウム二次電池及びリチウムイオンポリマー二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、シリコン、或いはシリコンベースの合金又は化合物がリチウム二次電池の負極材料として注目され、多くの特許出願がなされている(例えば、特開平10-83817号、特開2001-210329号)。特開平10-83817号公報には、シリコンを主成分とする負極材料がリチウムイオンなどの軽金属イオンをドーブ及び脱ドーブ可能な性質を有するように構成された負極材料が開示されている。この負極材料では、シリコンがシリコン単体(単結晶)であるか、或いはSiO₂やSiC等のシリコン化合物である。また負極材料に導電性を付与するために、p型又はn型の不純物がドーブされる。なお、上記負極材料を用いて負極を製造するには、先ずシリコン単体の単結晶又はシリコン化合物の単結晶を粉砕した粉末をアルゴンガス雰囲気中で加熱して乾燥することによりシリコン粉末を作製する。次にこのシリコン粉末と結着剤と溶媒と導電材とを混合してスラリーを調製する。更にこのスラリーを集電体に塗布し乾燥することにより、負極が製造される。またこの負極と、正極と、非水電解液とを用いて非水電解液二次電池が製造される。このように製造された負極では、炭素質材料を主成分とする負極に比べて密度が高く、結着剤により互いに結着されたシリコン粉末の層間や微細な空間にリチウムイオンを多量にドーブ及び脱ドーブできる。従って、上記負極材料を用いた非水電解液二次電池は、充放電容量が高くなり、単位体積当りのエネルギー密度を増大できるようになっている。

【0003】一方、特開2001-210329号公報には、金属質物、黒鉛質物及び有機物である炭素質物前駆体を混合し、不活性ガス雰囲気下で焼成する非水系リチウム二次電池用負極材の製造法が開示されている。この製造法では、金属質物が固相A及びBからなり、固相Aからなる核粒子の周囲の一部又は全面が固相Bにより被覆された構造を有する。また固相Aは構成元素としてシリコンを含む。更に固相Bは、周期律表の2族元素、遷移金属元素、12族元素、13族元素、並びに炭素とシリコンを除く14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素と、シリコンとの固溶体又は金属間化合物である。このように構成された非水系リチウム二次電池用負極材の製造法では、体積容量の大きな金属質物と導電性粒子である黒鉛質物を炭素質物前駆体で一体に

接触処理するので、電池の容量を増大し、電池のサイクル寿命を延すことができる。また金属質物及び黒鉛質物の表面に炭素質物が存在することにより、初回充電時に生じる不可逆容量を抑制できるようになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の特開平10-83817号公報に示された負極材料を用いた非水電解液二次電池では、結着剤により互いに結着されたシリコン粉末が単結晶であるため、リチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が大きく、上記シリコン粉末内に亀裂が発生する場合があった。このため、二次電池のサイクル特性が低下し、サイクル寿命が短くなる不具合があった。また、上記従来の負極材料を用いた非水電解液二次電池では、導電性の低いシリコンを使用しているため、導電助剤の添加量が多く、二次電池の単位体積当りのエネルギー密度が低下し、電池の内部抵抗が増大する問題点もあった。更に、上記従来の特開2001-210329号公報に示された非水系リチウム二次電池用負極材の製造法では、金属質物及び黒鉛質物を炭素質物前駆体で接触処理するという比較的製造工数の多い処理が必要であるため、製造コストが増大する問題点があった。

【0005】本発明の目的は、比較的簡単な工程で製造でき、リチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化を低減できる、負極材料及びこれを用いた負極を提供することにある。本発明の別の目的は、充放電効率が高く、サイクル寿命及びエネルギー密度が低下せず、更に内部抵抗が増大しない、非水電解液リチウム二次電池及びリチウムイオンポリマー二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図1～図3に示すように、平均粒径が1～10 μ mである多結晶シリコン粉末11～13を主成分とする負極材料である。この請求項1に記載された負極材料では、この負極材料中の負極活物質がリチウムイオンを吸蔵するときに膨張し、リチウムイオンを放出するときに収縮するけれども、負極活物質が多結晶シリコン粉末11～13により形成されているため、上記リチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積変化が上記多結晶シリコン粉末11～13の結晶粒界11b～13bで緩和される、即ち上記体積変化を低減できる。なお、上記多結晶シリコン粉末の平均粒径はマイクロトラック法又は顕微鏡観察により測定される。また多結晶シリコン粉末11～13は2～10個の単結晶シリコン11a～13aの集合体により構成されることが好ましく、上記負極材料には、多結晶シリコン粉末11～13を20～98重量%含むことが好ましい。

【0007】請求項4に係る発明は、請求項1ないし3いずれかに係る発明であって、更に多結晶シリコン粉末

に、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素が不純物としてドーピングされたことを特徴とする。この請求項4に記載された負極材料では、上記不純物を負極材料にドーピングすることにより、導電性の低い多結晶シリコン粉末からなる負極活物質の導電性を高めることができる。

【0008】請求項5に係る発明は、請求項1ないし4いずれかに係る発明であって、更に酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末を0.05～30重量%更に含むことを特徴とする。請求項6に係る発明は、請求項5に係る発明であって、更に酸化物粉末が酸化アルミニウム、酸化ケイ素又は酸化チタンのいずれかを主成分とする粉末であることを特徴とする。請求項7に係る発明は、請求項5に係る発明であって、更に窒化物粉末が窒化ケイ素又は窒化ホウ素を主成分とする粉末であることを特徴とする。請求項8に係る発明は、請求項5に係る発明であって、更に炭化物粉末が炭化ケイ素又は炭化ホウ素を主成分とする粉末であることを特徴とする。これら請求項5ないし8いずれかに記載された負極材料では、この負極材料に酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末を添加することにより、単結晶シリコンの集合体である多結晶シリコン粉末中に外周面の全てが他の複数の単結晶シリコンにより覆われた単結晶シリコン、即ち内胞型の単結晶シリコンを含まない多結晶シリコン粉末を作製することができる。

【0009】請求項9に係る発明は、請求項1ないし8いずれかに記載の負極材料と、導電助剤とを用いて形成された負極である。この請求項9に記載された負極では、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、負極のサイクル寿命を延すことができる。また負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、負極の充放電効率が低下しないので、負極のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。

【0010】請求項10に係る発明は、請求項9に記載の負極を用いた非水電解液リチウム二次電池である。請求項11に係る発明は、請求項9に記載の負極を用いたリチウムイオンポリマー二次電池である。この請求項10又は11に記載された非水電解液リチウム二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池では、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、二次電池のサイクル寿命を延すことができる。また負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、二次電池の充放電効率が低下しないので、二次電池のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。

【0011】請求項12に係る発明は、多結晶シリコン

粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方とシリコンの融点より高い融点を有する酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混合する工程と、混合粉末を不活性ガス雰囲気下1450~1500℃で加熱することによりシリコン粉末を融解してシリコン融液を作製するとともに酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末をシリコン融液中に分散させる工程と、酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末が分散したシリコン融液を1~30℃/分の冷却速度で冷却して多結晶シリコンの塊を作製する工程と、多結晶シリコンの塊を粉砕して多結晶シリコン粉末を得る工程とを含む負極材料の製造方法である。この請求項12に記載された負極材料の製造方法では、比較的簡単な工程で請求項1ないし3いずれかに記載された負極材料を製造できるので、僅かな製造コストの増大で済む。

【0012】請求項13に係る発明は、請求項12に係る発明であって、更に多結晶シリコン粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方とシリコンの融点より高い融点を有する酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混合するときに、更にリン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を混合することを特徴とする。この請求項13に記載された負極材料の製造方法では、比較的簡単な工程で請求項4に記載された負極材料を製造できるので、僅かな製造コストの増大で済む。

【0013】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。図1~図3に示すように、非水電解液リチウム二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池の負極は、平均粒径が1~10μm、好ましくは3~7μmである多結晶シリコン粉末11~13を主成分とする負極材料が用いられる。この多結晶シリコン粉末11~13は2~10個、好ましくは4~7個の単結晶シリコン11a~13aの集合体により構成される。多結晶シリコン粉末11~13の平均粒径を1~10μmの範囲に限定したのは、1μm未満では2~10個の単結晶シリコンの集合体からなる多結晶シリコン粉末が形成され難い不具合があり、10μmを越えると多結晶シリコン粉末内に内胞型の単結晶シリコン（多結晶シリコン粉末中に外周面の全てが他の複数の単結晶シリコンにより覆われた単結晶シリコン）が形成されて結晶粒界での電気抵抗が大きくなって、実際に充放電反応に寄与しなくなる部分が存在するとともに、負極作製時に負極活物質の充填密度を高くすることが難しく、エネルギー密度が低下するからである。また多結晶シリコン粉末11~13を2~10個の単結晶シリコン11a~13aの集合体に限定したのは、11個以上では内胞型の単結晶シリ

コンが形成されるという不具合があるからである。なお、図1の符号11b、図2の符号12b及び図3の符号13bはそれぞれ多結晶シリコン粉末の結晶粒界を示す。

【0014】また負極材料は上記多結晶シリコン粉末を20~98重量%、好ましくは50~95重量%含む。多結晶シリコン粉末の含有量を20~98重量%の範囲に限定したのは、20重量%未満では多結晶シリコン粉末の含有量が少なくエネルギー密度が低下する不具合があり、98重量%を越えると多結晶シリコン粉末の電気導性が悪く負極の内部抵抗が高くなる不具合があるからである。なお、多結晶シリコン粉末には、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を不純物としてドープすることが好ましい。

【0015】このように構成された負極の製造方法を説明する。

① 多結晶シリコン粉末の製造

まず多結晶シリコン粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方と、シリコンの融点より高い融点を有する酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混合する。これらの酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末は上記シリコン粉末100重量%に対して0.05~30重量%、好ましくは1~20重量%添加される。上記酸化物粉末等の添加量を0.05~30重量%の範囲に限定したのは、0.05重量%未満では添加される酸化物粉末等が少ないため生成結晶核の数が少なくなって大きい結晶粒に成長する不具合があり、30重量%を越えると酸化物粉末等の占める体積割合が大きくなって負極の重量当りのエネルギー密度が減少するからである。

【0016】上記酸化物粉末は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ケイ素(SiO_2)又は酸化チタン(TiO_2)のいずれかを主成分とする粉末であることが好ましいが、 CaO 、 Cr_2O_3 、 La_2O_3 、 MgO 、 BaO 等の酸化物粉末を含んでもよい。また上記窒化物粉末は、窒化ケイ素(SiN)又は窒化ホウ素(BN)を主成分とする粉末であることが好ましく、炭化物粉末は、炭化ケイ素(SiC)又は炭化ホウ素(B_4C)を主成分とする粉末であることが好ましい。上記酸化物粉末等の平均粒径は0.01~0.5μmであることが好ましい。酸化物粉末等の平均粒径を0.01~0.5μmの範囲に限定したのは、0.01μm未満では酸化物粉末等がシリコン融液中で分散され難い不具合があり、0.5μmを越えると酸化物粉末等の占める体積割合が大きくなって負極の重量当りのエネルギー密度が減少するからである。

【0017】次いで上記混合粉末を不活性ガス雰囲気下、1410~1550℃、好ましくは1420~1470℃で加熱することによりシリコン粉末を融解してシ

リコン融液を作製するとともに、酸化物粉末をシリコン融液中に分散させる。不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス等が挙げられる。また加熱温度を1410～1550℃に限定したのは、シリコン粉末が融解し、かつ酸化物粉末が融解しないようにするためである。次に上記酸化物粉末が分散したシリコン融液を1～30℃/分、好ましくは5～20℃/分の冷却速度で冷却して多結晶シリコンの塊を作製する。冷却速度を1～30℃/分の範囲に限定したのは、1℃/分未満では結晶粒が粗大化する不具合があり、30℃/分を越えると非晶質化したり、急冷によって微粉化したり、或いは酸化物粉末等の添加によって生成された結晶粒界が割れたりする不具合があるからである。更にこの多結晶シリコンの塊を粉砕して多結晶シリコン粉末を得る。この多結晶シリコン粉末が負極活物質となる。

【0018】このように製造された負極材料では、負極活物質が多結晶シリコン粉末により形成されているため、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積変化が上記多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和される。この結果、上記負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積変化を低減できる。なお、多結晶シリコン粉末又は単結晶シリコン粉末のいずれか一方又は双方と酸化物粉末とを混合するときに、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を不純物として混合してもよい。このような不純物を混合することにより、導電性の低い多結晶シリコン粉末からなる負極活物質の導電性を高めることができる。

【0019】② 負極の作製

先ず上記①にて得られた多結晶シリコン粉末（負極活物質）と、導電助剤（炭素粉末、或いは銅やチタン等のリチウムと合金化し難い金属粉末）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤とを所定の割合で混合することにより負極スラリーを調製する。ここで結着剤はアセトン等の溶剤に溶解させた状態で混合される。次に負極スラリーを負極集電体箔の上面に、スクリーン印刷法やドクタブレード法などにより塗布して乾燥して負極を作製する。なお、負極スラリーをガラス基板上に塗布し乾燥した後、ガラス基板から剥離して負極フィルムを作製し、更にこの負極フィルムを負極集電体に重ねて所定の圧力でプレス成形することにより、負極を作製してもよい。

【0020】このように製造された負極では、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、負極のサイクル寿命を延すことができる。また負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、負極の充放電効率が低下しないので、負極のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。

【0021】③ 二次電池の作製

上記①にて得られた負極と、非水電解液〔例えば、エチレンカーボネート（EC）とジエチレンカーボネート（DEC）からなる混合溶媒（混合重量比1：1）と過塩素酸リチウムを1モル/リットル溶解させたもの〕を含む電解質層と、正極集電体上に結着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクタブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された正極とを積層することにより、非水電解液リチウム二次電池が得られる。また上記①にて得られた負極と、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等からなるポリマー電解質層と、正極集電体上に結着剤、正極材料及び導電助剤からなる正極スラリーをドクタブレード法によって塗布し乾燥することにより形成された正極とを積層することにより、リチウムイオンポリマー二次電池が得られる。

【0022】このように製造された非水電解液リチウム二次電池やリチウムイオンポリマー二次電池では、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、二次電池のサイクル寿命を延すことができる。また負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、二次電池の充放電効率が低下しないので、二次電池のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。

【0023】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例1>

① 多結晶シリコン粉末の製造

先ず石英るつばに、単結晶シリコン粉末100重量%と、平均粒径が0.1μmであるAl₂O₃粉末（酸化物粉末）3重量%とを入れて混合した。次にこの石英るつばを電気炉に収容し、石英るつばをアルゴンガス雰囲気中で1470℃〔シリコンの融点（1420℃）以上であって、Al₂O₃粉末の融点（2050℃）未満の温度〕まで加熱し、この温度に1時間保持した。これにより単結晶シリコン粉末が融解してシリコン融液となり、このシリコン融液にAl₂O₃粉末が分散された。この状態で電気炉内を3℃/分の冷却速度で冷却して多結晶シリコンの塊を作製した後、この多結晶シリコンの塊をボールミルを用いて粉砕した。

【0024】この粉砕は次のようにして行った。先ずボールミルのミルポットに、上記多結晶シリコンの塊と直径15mmの多数の鋼球と直径10mmの多数の鋼球とを入れた後に、このミルポット内の酸素をアルゴンガスに置換した状態で、ミルポットを24時間回転して上記塊を粉砕し、多結晶シリコン粉末を得た。次にミルポット内の直径15mm及び10mmの多数の鋼球を、直径3mm及び2mmの多数の鋼球に交換した後に、このミルポット内の酸素をアルゴンガスに置換した状態で、ミルポットを24時間回転して上記多結晶シリコン粉末

を更に細かく粉砕した。これにより平均粒径が6 μm である多結晶シリコン粉末を得た。

【0025】② 負極（作用極）に作製
先ず上記多結晶シリコン粉末（負極活物質）75重量%と、炭素粉末からなる導電助剤20重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）からなる結着剤5重量%とを混合して負極スラリーを調製した。ここで上記結着剤の溶剤としてアセトンを用いた。次いで上記負極スラリーをガラス基板上に塗布して乾燥した後剥離することにより厚さ0.09cmの負極フィルムを作製した。この負極フィルムを縦×横がそれぞれ1.2cm×1.2cmの正方形に切断して、2枚の正方形の負極フィルムを得た。次にこれらの負極フィルムを縦×横×厚さがそれぞれ1cm×1cm×0.1cmの正方形金属網状の負極集電体の両面に配置して積層体を作製した。更にこの積層体に110～130℃に加熱されたプレス機で0.5～3MPaの圧力をかけて圧着した。これにより負極（作用極）を得た。この負極（作用極）を実施例1とした。

【0026】＜実施例2＞石英るつばに、単結晶シリコン粉末100重量%と、平均粒径が0.1 μm であるAl₂O₃粉末3重量%と、平均粒径が1 μm であるホウ素粉末0.05重量%とを入れて混合したことを除いて、実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。この負極（作用極）を実施例2とした。

＜実施例3＞石英るつばに、単結晶シリコン粉末100重量%と、平均粒径が0.1 μm であるAl₂O₃粉末3重量%と、平均粒径が1 μm であるリン粉末0.05重量%とを入れて混合したことを除いて、実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。この負極（作用極）を実施例3とした。

【0027】＜実施例4＞石英るつばに、単結晶シリコン粉末100重量%と、平均粒径が0.1 μm であるAl₂O₃粉末3重量%と、平均粒径が1 μm であるリン粉末0.05重量%とを入れて混合したことを除いて、実施例1と同様にして多結晶シリコン粉末を製造した。またこの多結晶シリコン粉末（負極活物質）80重量%と、炭素粉末からなる導電助剤15重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）からなる結着剤5重量%とを混合して負極スラリーを調製したことを除いて、実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。この負極（作用極）を実施例4とした。

【0028】＜実施例5＞石英るつばに、単結晶シリコン粉末100重量%と、平均粒径が0.1 μm であるA＊

サイクル特性＝（20サイクル目の放電容量／初回放電容量）×100…(1)

【0032】

* 1₂O₃粉末3重量%と、平均粒径が1 μm であるリン粉末0.05重量%とを入れて混合したことを除いて、実施例1と同様にして多結晶シリコン粉末を製造した。またこの多結晶シリコン粉末（負極活物質）85重量%と、炭素粉末からなる導電助剤10重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）からなる結着剤5重量%とを混合して負極スラリーを調製したことを除いて、実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。この負極（作用極）を実施例5とした。

10 【0029】＜比較例1＞平均粒径が6 μm である単結晶シリコン粉末（負極活物質）75重量%と、炭素粉末からなる導電助剤20重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）からなる結着剤5重量%とを混合して負極スラリーを調製したことを除いて、実施例1と同様にして負極（作用極）を作製した。この負極（作用極）を比較例1とした。

【0030】＜比較試験及び評価＞図4に示すように、実施例1～5及び比較例1の負極21（作用極）を充電サイクル試験装置31に取付けた。この装置31は、容器32に電解液33（リチウム塩を有機溶媒に溶かしたもの）が貯留され、上記負極21が正極22（縦×横×厚さがそれぞれ2cm×2cm×0.2cmの金属リチウム板：対極）及び参照極23（縦×横×厚さがそれぞれ1cm×1cm×0.2cmの金属リチウム板）とともに電解液33に浸され、更に負極21（作用極）、正極22（対極）及び参照極23がポテンシオスタット34（ポテンシオメータ）にそれぞれ電気的に接続された構成となっている。この装置を用いて充放電サイクル試験を行い、各負極（作用極）の初回放電容量と、初回充放電効率と、サイクル特性をそれぞれ測定し、その結果を、負極活物質であるシリコン粉末の形態（多結晶又は単結晶）と、導電助剤と結着剤と不純物の種類と、負極活物質と導電助剤と結着剤との混合割合とともに、表1に示す。

【0031】なお、充放電試験は、充電及び放電時の電流密度を0.5mA/cm²とし、充電時に初期電圧から0.1VまでCVCC法で負極（作用極）にリチウムを吸蔵させ、放電時に2VまでCC法で負極（作用極）からリチウムを放出させることにより行った。初回放電容量は最初の放電時の容量であり、充電時初回充放電効率は〔（初回放電容量／初回受電容量）×100%〕より算出した。またサイクル特性（%）は次の式(1)より算出した。

【表1】

	負極活物質 (シリコン 粉末)	導電助剤	結着剤	負極活物質と導電 助剤と結着剤の混 合割合(重量%)	ドーブ した不純物	初回放電容量 (mAh/g)	初回充放 電効率 (%)	サイクル 特性 (%)
実施例1	多結晶	炭素粉末	PVdF	75:20:5	無し	725	85	92
実施例2	多結晶	炭素粉末	PVdF	75:20:5	リン	781	86	93
実施例3	多結晶	炭素粉末	PVdF	75:20:5	ホウ素	756	86	91
実施例4	多結晶	炭素粉末	PVdF	80:15:5	リン	760	82	91
実施例5	多結晶	炭素粉末	PVdF	85:10:5	リン	752	80	89
比較例1	単結晶	炭素粉末	PVdF	75:20:5	無し	843	60	56

【0033】表1から明らかなように、初回放電容量は比較例1では843mAh/gと大きかったのに対し、実施例1～5では725～781mAh/gと若干低くなったけれども、初回充放電効率は比較例1では60%と低かったのに対し、実施例1～5では80～86%と高くなった。またサイクル特性は比較例1では56%と低かったのに対し、実施例1～5では89～93%と高くなった。一方、不純物をドーブしなかった実施例1では初回放電容量が725mAh/gと低かったのに対し、不純物をドーブした実施例2～5では初回放電容量が752～781mAh/gと高くなった。これは負極活物質の導電性が改善され、負極活物質によるリチウムイオンの吸蔵及び放出が容易に行われるようになったためであると考えられる。また実施例4及び5では実施例1～3より導電助剤を減らしたけれども、初回放電容量、充放電効率及びサイクル特性は殆ど低下しなかった。このため負極活物質の密度が高くなって、二次電池の充放電容量を増大できる。

【0034】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、平均粒径が1～10μmである多結晶シリコン粉末を負極材料の主成分としたので、多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積変化が上記多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和される。この結果、リチウムイオンの吸蔵及び放出時の体積変化を低減できる。また多結晶シリコン粉末に、リン、ホウ素及びアルミニウムからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素を不純物としてドーブすれば、導電性の低い多結晶シリコン粉末からなる負極活物質の導電性を高めることができる。また負極材料に、酸化物粉末、窒化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末を0.05～30重量%更に添加すれば、多結晶シリコン粉末中に内包型の単結晶シリコンを含まない多結晶シリコン粉末を作製することができる。

【0035】また負極を上記負極材料を用いて形成すれば、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シ

リコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、負極のサイクル寿命を延すことができるとともに、負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、負極の充放電効率が低下しないので、負極のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。また上記負極を用いて非水電解液リチウム二次電池又はリチウムイオンポリマー二次電池を形成すれば、負極活物質である多結晶シリコン粉末によるリチウムイオンの吸蔵及び放出時における体積変化が多結晶シリコン粉末の結晶粒界で緩和されるので、二次電池のサイクル寿命を延すことができるとともに、負極材料への導電助剤の添加量を少なくしても、二次電池の充放電効率が低下しないので、二次電池のエネルギー密度及び内部抵抗は増大しない。

【0036】また多結晶シリコン粉末等とシリコンの融点より高い融点を有する酸化物粉末、窒化物粉末、炭化物粉末及び炭化物粉末からなる群より選ばれた1種又は2種以上の粉末とを混合し、この混合粉末を不活性ガス雰囲気下で加熱することによりシリコン粉末を融解してシリコン融液を作製するとともに酸化物粉末等をシリコン融液中に分散させ、更にこの酸化物粉末等が分散したシリコン融液を所定の冷却速度で冷却して多結晶シリコンの塊を作製した後に粉砕すれば、比較的簡単な工程で上記負極材料を製造できるので、僅かな製造コストの増大で済む。更に多結晶シリコン粉末等とシリコンの融点より高い融点を有する酸化物粉末等とを混合するときに、リン等の元素を混合すれば、比較的簡単な工程で上記不純物がドーブされた負極材料を製造できるので、僅かな製造コストの増大で済む。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施形態の負極材料のうち2個の単結晶シリコンの集合体からなる多結晶シリコン粉末の断面図。

【図2】3個の単結晶シリコンの集合体からなる多結晶シリコン粉末の断面図。

【図3】4個の単結晶シリコンの集合体からなる多結晶シリコン粉末の断面図。

【図4】実施例及び比較例のリチウム二次電池用負極活

13

14

物質の充放電サイクル試験に用いられる装置。

* 11a~13a 単結晶シリコン

【符号の説明】

21 負極（作用極）

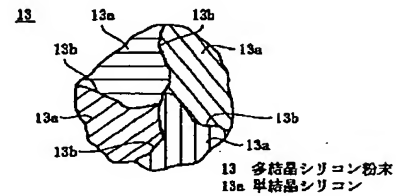
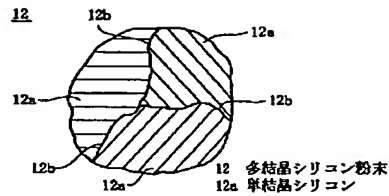
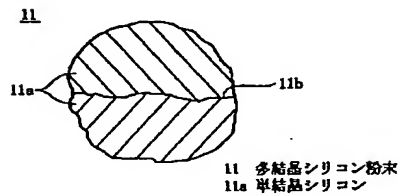
11~13 多結晶シリコン粉末

*

【図1】

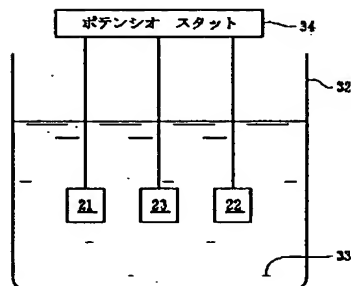
【図2】

【図3】



【図4】

31



フロントページの続き

(72)発明者 李 成圭

茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マ
テリアル株式会社総合研究所那珂研究セン
ター内

(72)発明者 杉原 忠

茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マ
テリアル株式会社総合研究所那珂研究セン
ター内

Fターム(参考) SH029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ14 AL12

AM03 AM05 AM07 AM16 CJ02

CJ08 CJ15 CJ28 DJ08 DJ16

DJ17 HJ01 HJ14

SH050 AA02 AA07 AA12 DA10 FA17

FA19 GA02 GA05 GA27 HA01

HA05 HA14 HA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.